

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 JUIL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)**

Martine PLANCHE

Rest Available Copy



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

N° Indigo 0 825 83 85 87
0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

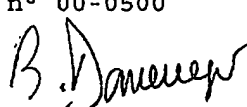
REMISE DES PIÈCES DATE 28 AOUT 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0310259 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 28 AOUT 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET LAVOIX 2, Place d'Estienne d'Orves 75441 PARIS CEDEX 09 R 03115	
Vos références pour ce dossier BFF 03P0349 (facultatif)			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de création d'une liaison carbone-carbone par couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale _____		RHODIA CHIMIE	
Prénoms _____			
Forme juridique _____		Société par actions simplifiée	
N° SIREN _____		642014526	
Code APE-NAF _____		26, Quai Alphonse Le Gallo	
Domicile ou siège		Rue _____	
		Code postal et ville _____ 92100 BOULOGNE-BILLANCOURT	
		Pays _____ FRANCE	
Nationalité _____		Française	
N° de téléphone (facultatif) _____		N° de télécopie (facultatif) _____	
Adresse électronique (facultatif) _____			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 28 AOUT 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0310259 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 030103	
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu) Nom _____ Prénom _____ Cabinet ou Société _____ N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel _____		_____ _____ CABINET LAVOIX _____ _____ 2 Place d'Estienne d'Orves _____ 75441 PARIS CEDEX 09 _____ FRANCE _____ N° de téléphone (facultatif) 01 53 20 14 20 N° de télécopie (facultatif) 01 48 74 54 56 Adresse électronique (facultatif) brevets@cabinet-lavoix.com			
7 INVENTEUR (S) Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)			
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé			
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non			
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [] [] [] [] []			
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>			
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		_____			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		B. DOMENEGO n° 00-0500 		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

5 **[0001]** La présente invention concerne un procédé de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone en présence d'un catalyseur de type palladocycle.

[0002] Le couplage de nucléophiles organométalliques avec des halogénures ou des sulfonates organiques, en présence d'un catalyseur à base de nickel, de
10 palladium ou de platine, est actuellement le moyen le plus performant de réaliser des liaisons carbone-carbone.

[0003] De telles réactions de couplage croisé donnent accès à de très nombreux produits servant les marchés de la chimie, de l'agrochimie, de la pharmacie, de l'électronique et des produits de performance entrant par exemple dans l'élaboration
15 de cristaux liquides, etc.

[0004] Les réactifs de Grignard ont été les premiers organométalliques employés avec succès pour ce type de réaction, et par la suite, de nombreux autres nucléophiles dérivés du lithium, du zinc, de l'étain, du titane, etc. ont été testés.

[0005] Un progrès conséquent a été apporté par Suzuki et coll. (*J. Organomet. Chem.*, **1999**, 675,147) en introduisant, dans la réaction de couplage, des acides boroniques, puis Hiyama et coll. (*J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653(1-2), 303) ont montré que, dans certaines conditions, les organosilylés, également compatibles avec une large gamme de fonctionnalités, peuvent se coupler avec des halogénures organiques en présence de catalyseur au palladium et d'un activateur anionique.
20

25 **[0006]** Les travaux de C. Nájera et coll. (*J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 5588-5594) décrivent également des réaction de couplage de type de celles de Suzuki à l'aide de catalyseurs de type palladocycles et d'acides arylboroniques.

[0007] L'avantage des dérivés organosilylés réside dans le fait qu'il est aisé de les préparer à partir de chlorosilanes. Ils sont d'un coût moins élevé et plus aisément purifiés que les acides organoboroniques qui ont tendance à polymériser. En outre,
30 les effluents de réaction avec des organosilylés posent moins de problèmes que les

rejets de réaction avec des acides organoboroniques, eu égard à l'environnement et les réglementations en vigueur.

[0008] La demande de brevet WO 01/94355 divulgue un procédé de couplage carbone-carbone à partir de dérivés silylés et d'un électrophile organique en présence d'un activateur anionique basique et nucléophile et d'un catalyseur qui est un métal du groupe 10. Cependant, le procédé décrit dans cette demande conduit à des sous-produits d'homocouplage indésirables, ce qui est nuisible à la fourniture de composés de très grande pureté pour les applications définies plus haut.

[0009] Toutefois il est indiqué que la formation de sous-produits d'homocouplage peut être diminuée par ajout dans le milieu réactionnel de dérivés de phosphine. Leur élimination peut cependant poser des problèmes, tant sur le plan de la difficulté d'obtention de produits de grande pureté, que sur celui du traitement des effluents avant rejet dans l'environnement.

[0010] En outre, les phosphines sont relativement difficiles à synthétiser, généralement instables et leur coût est élevé.

[0011] Il existe par conséquent un besoin d'un nouveau procédé de synthèse permettant la création d'une liaison carbone-carbone entre un groupe transférable et un groupe accepteur qui s'affranchisse des inconvénients liés aux procédés de l'art antérieur.

[0012] Ainsi, un premier objectif de la présente invention consiste à fournir un procédé de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone sans avoir recours à des composés de type boronique.

[0013] Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone sans avoir recours à des composés de type phosphine.

[0014] Un troisième objectif consiste à éviter, ou tout au moins réduire, la formation de sous-produits d'homocouplage lors de la création d'une liaison carbone-carbone dans un procédé qui vise le couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur.

[0015] Un quatrième objectif de la présente invention est de diminuer la quantité de catalyseur nécessaire à la création d'une liaison carbone-carbone lors d'un procédé de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur.

5 **[0016]** Un cinquième objectif de la présente invention consiste à obtenir un couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone avec une cinétique sensiblement plus élevée que celle observée avec les réactions de couplage analogues disponibles dans l'art antérieur.

[0017] L'obtention de produits de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone avec de bons
10 rendements, notamment supérieurs à ceux observés avec les réactions de couplage analogues disponibles dans l'art antérieur, représente également une des objectifs de la présente invention.

[0018] D'autres objectifs encore apparaîtront dans l'exposé de l'invention qui suit.

[0019] Il a maintenant été découvert que les objectifs exposés ci-dessus peuvent
15 être atteints en totalité ou en partie grâce au procédé de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur, par création d'une liaison carbone-carbone, et qui représente l'un des objets de la présente invention exposée en détail ci-après.

[0020] Ainsi, la présente invention concerne tout d'abord un procédé de création de liaison carbone-carbone par couplage entre un groupe transférable et un groupe
20 accepteur, comprenant les étapes de :

- a) activation d'un dihalogénosilane porteur d'un groupe transférable par un agent d'activation ;
- b) addition d'un dérivé porteur d'un groupe accepteur ; et, simultanément ou consécutivement, dans un ordre quelconque,
- 25 c) addition d'un composé de type palladocycle agissant comme catalyseur de la réaction de couplage entre le groupe transférable et le groupe accepteur par création de ladite liaison carbone-carbone.

[0021] Le procédé peut également être suivi d'un étape d) de séparation, isolement et purification du produit de couplage ainsi obtenu.

30 **[0022]** L'étape a) d'activation du dihalogénosilane est effectuée dans un milieu comprenant un solvant de préférence polaire, notamment les éthers parmi lesquels on peut citer, à titre d'exemples non-limitatifs, le dioxanne, le tétrahydrofurane,

l'anisole, le dibutyléther, le méthyl-*tert*-butyléther, le diéthyléther de l'éthylèneglycol, le diéthyléther du diéthylèneglycol, le di-iso-propyléther, le dioxanne et l'anisole faisant partie des solvants préférés. Bien entendu, des mélanges de ces solvants peuvent être utilisés en toutes proportions.

5 **[0023]** Le solvant de l'étape d'activation n'est cependant pas limité aux solvants polaires, et il est également possible d'utiliser d'autres solvants, comme par exemple les solvants aromatiques, des mélanges de ces solvants pouvant être utilisés. Le toluène est un représentant possible de cette classe de solvants.

10 **[0024]** Il reste également entendu que des mélanges d'un ou plusieurs solvants, choisis parmi les solvants polaires, avec un ou plusieurs autres solvants, tels que ceux définis par exemple dans le paragraphe précédent, peuvent être utilisés.

15 **[0025]** L'agent d'activation est un composé nucléophile anionique. En règle générale, ce composé nucléophile anionique est susceptible de libérer des anions, par exemple des ions hydroxyles (OH^-), des ions de type alcoolates, etc., dans le milieu réactionnel. De préférence, l'agent d'activation est choisi parmi les hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, les alcoolates, les carbonates, les amidures, ainsi que leurs dérivés. Par exemple l'agent d'activation peut être choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de baryum, l'oxyde de baryum, le sel de potassium de l'hexaméthylidisilazane
20 (KHMDS), etc.

[0026] De préférence, l'agent d'activation utilisé est un hydroxyde de métal alcalin, et en particulier l'hydroxyde de sodium, sous forme solide, par exemple sous forme de pastilles broyées finement.

25 **[0027]** Comme dans le cas du solvant de réaction, des mélanges d'agents d'activation peuvent être utilisés.

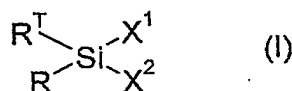
[0028] La quantité d'agent d'activation mise en œuvre est telle que le rapport molaire agent d'activation / dihalogénosilane est généralement compris entre 1 et 8, de préférence entre 2 et 6, le plus souvent entre 3 et 5, par exemple environ 4.

30 **[0029]** Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le dihalogénosilane devant être activé est coulé dans le mélange solvant/agent d'activation de manière à conserver la température réactionnelle comprise entre

40°C et 120°C, de préférence entre 60°C et 110°C, de préférence encore entre 80°C et 110°C.

[0030] Il va de soi que le milieu réactionnel pourra être chauffé ou refroidi, selon le cas, pendant la coulée du dihalogénosilane, de manière que la température du milieu réactionnel reste dans la gamme de valeurs exposées ci-dessus. Le refroidissement ou le chauffage du milieu réactionnel pourra être assuré selon toute méthode classique connue de l'homme du métier spécialiste des synthèses organiques.

[0031] Le dihalogénosilane porteur du groupe transférable peut être de tout type, et en particulier répond à la formule (I) :



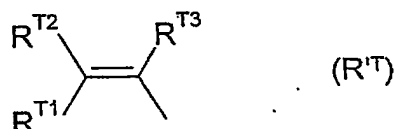
dans laquelle :

- X^1 et X^2 , identiques ou différents représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène choisi parmi fluor, chrome, brome et iode, de préférence parmi chlore et brome, de préférence encore X^1 et X^2 sont identiques et représentent chacun un atome de brome ou un atome de chlore, avantageusement un atome de chlore ;

- R est choisi parmi l'atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et le radical R^T défini ci-dessous ;

- R^T représente le groupe transférable et est choisi parmi un radical aryle, vinyle et allyle, chacun d'eux pouvant être éventuellement substitué, R^T représentant de préférence un radical aryle éventuellement substitué, par exemple un radical phényle éventuellement substitué.

[0032] Le groupe transférable R^T peut par exemple représenter un groupe de formule R'^T suivante :



dans lequel :

R^{T1} , R^{T2} et R^{T3} , identiques ou différents, sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi l'atome d'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20

atomes de carbone qui peut être un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement de groupes aliphatiques et/ou carbocycliques et/ou hétérocycliques tels que précités.

5 **[0033]** L'invention n'exclut pas la présence d'une ou plusieurs autres insaturations sur la chaîne hydrocarbonée telle qu'une ou plusieurs autres doubles liaisons et/ou une ou plusieurs triples liaisons, lesquelles peuvent être conjuguées ou non.

10 **[0034]** La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement interrompue par un hétéroatome (par exemple, oxygène ou soufre) ou par un groupe fonctionnel dans la mesure où celui-ci ne réagit pas ; on peut citer en particulier un groupe tel que notamment -CO-.

15 **[0035]** La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement porteuse d'un ou plusieurs substituants dans la mesure où ils ne réagissent pas dans les conditions réactionnelles et l'on peut mentionner notamment, comme substituants possibles, un atome d'halogène, un groupe nitrile ou un groupe trifluorométhyle.

[0036] Le groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié peut être éventuellement porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique.

20 **[0037]** Le groupe aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel tels que oxy, carbonyle, carboxy, sulfonyl, etc.

25 **[0038]** Comme exemples de substituants cycliques, on peut envisager des substituants cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, notamment cycloaliphatiques comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzéniques, ces substituants cycliques étant eux-mêmes éventuellement porteurs d'un substituant quelconque dans la mesure où ils ne gênent pas les réactions intervenant dans le procédé de l'invention. On peut mentionner en particulier, les groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

30 **[0039]** Parmi les groupes aliphatiques porteurs d'un substituant cyclique, on vise plus particulièrement les groupes aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, notamment benzyle ou phényléthyle.

[0040] Dans le groupe R^T , R^{T1} peut également représenter un groupe carbocyclique, saturé ou non, comportant de préférence 5 ou 6 atomes de carbone dans le cycle, de préférence cyclohexyle ; un groupe hétérocyclique, saturé ou non, comportant notamment 5 ou 6 atomes dans le cycle dont 1 ou 2 hétéroatomes tels que les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène ; un groupe carbocyclique
5 aromatique, monocyclique, de préférence, phényle ou polycyclique condensé ou non, de préférence, naphthyle.

[0041] Quant à R^{T2} et R^{T3} , ils représentent préférentiellement un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe
10 phényle ou un groupe aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, de préférence, un groupe benzyle.

[0042] Dans le groupe R^T , R^{T1} , R^{T2} et R^{T3} représentent plus particulièrement un atome d'hydrogène ou bien R^{T1} représente un groupe phényle et R^{T2} et R^{T3} représentent un atome d'hydrogène.

15 [0043] Le groupe transférable R^T peut également représenter un groupe de formule R^{Tt} suivante :



dans lequel :

A symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système
20 carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique ;
 R^{T4} , identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle,
t représente le nombre de substituants sur le cycle.

[0044] En particulier, A est le reste d'un composé cyclique, ayant de préférence, au moins 4 atomes dans le cycle, de préférence, 5 ou 6, éventuellement substitué, et
25 représentant au moins l'un des cycles suivants :

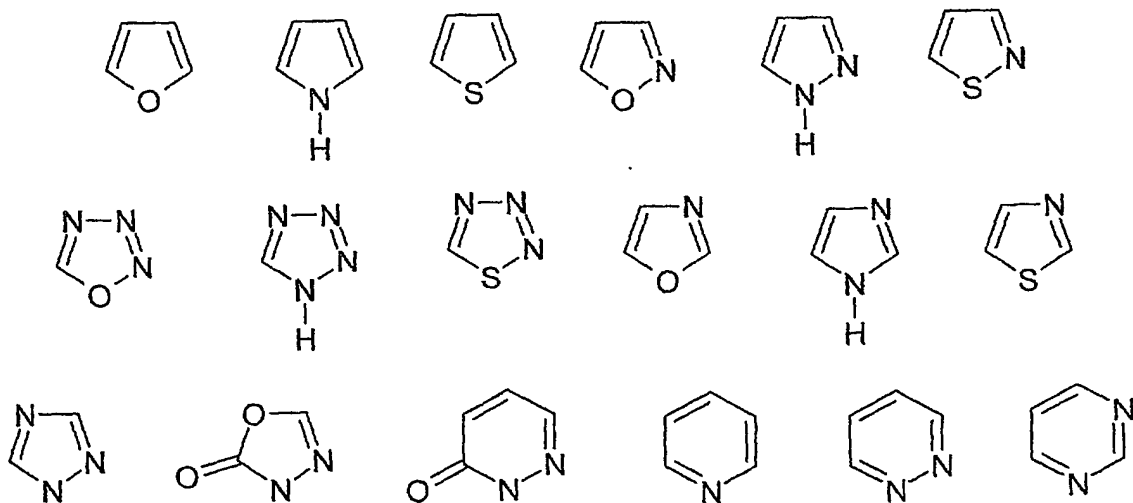
* un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique c'est-à-dire un composé constitué par au moins 2 carbocycles aromatiques et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés ou un composé constitué par au moins 2 carbocycles dont l'un seul d'entre eux est aromatique et formant entre eux des
30 systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés ;

* un hétérocycle aromatique, monocyclique comportant au moins un des hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote et soufre, ou un hétérocycle aromatique polycyclique, c'est-à-dire un composé constitué par au moins 2 hétérocycles contenant au moins un hétéroatome dans chaque cycle dont au moins l'un des deux cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés, ou un composé constitué par au moins un carbocycle et au moins un hétérocycle dont au moins l'un des cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

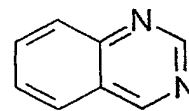
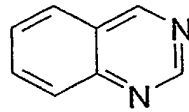
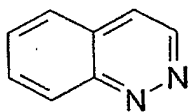
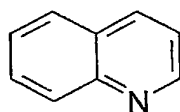
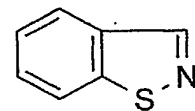
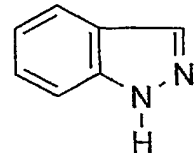
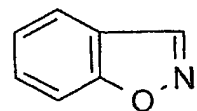
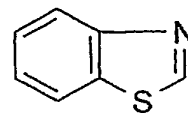
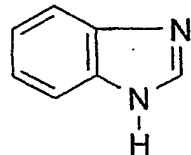
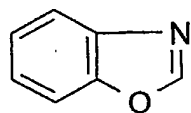
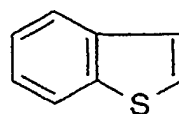
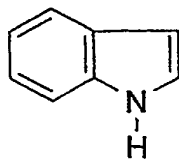
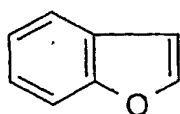
[0045] Plus particulièrement, le reste A éventuellement substitué représente préférentiellement le reste d'un carbocycle aromatique tel que le benzène, d'un bicyclic aromatique comprenant deux carbocycles aromatiques tel que le naphthalène ; un bicyclic partiellement aromatique comprenant deux carbocycles dont l'un des deux est aromatique tel que le tétrahydro-1,2,3,4-naphthalène.

[0046] L'invention envisage également le fait que A peut représenter le reste d'un hétérocycle. Plus particulièrement, le reste A éventuellement substitué représente l'un des cycles suivants :

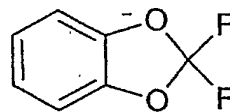
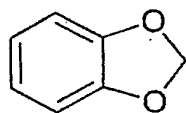
- un hétérocycle aromatique répondant à l'une des formules suivantes :



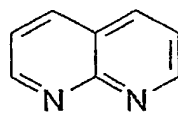
- un bicyclic aromatique comprenant un carbocycle aromatique et un hétérocycle aromatique représenté par l'une des formules suivantes :



- 5 - un bicycle partiellement aromatique comprenant un carbocycle aromatique et un hétérocycle représenté par l'une des formules suivantes :

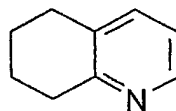


- un bicycle aromatique comprenant deux hétérocycles aromatiques de formule :

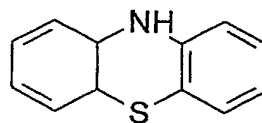
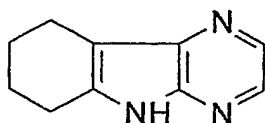


10

- un bicycle partiellement aromatique comprenant un carbocycle et un hétérocycle aromatique répondant à la formule :



- 15 - un tricycle comprenant au moins un carbocycle ou un hétérocycle aromatique de formules :



[0047] Dans le procédé de l'invention, on met en oeuvre préférentiellement un composé de formule (I) possédant un groupe transférable R^{T^1} tel que défini
5 précédemment, dans lequel A représente un noyau aromatique, de préférence un noyau benzénique ou naphtalénique.

[0048] Le groupe transférable R^{T^1} peut être porteur d'un ou plusieurs substituants. Le nombre de substituants présents sur le cycle dépend de la condensation en carbone du cycle et de la présence ou non d'insaturations sur le cycle. Le nombre
10 maximum de substituants susceptibles d'être portés par un cycle, est aisément déterminé par l'homme du métier.

[0049] Dans le présent texte, on entend par "plusieurs", généralement, moins de 4 substituants R^{T^4} sur un noyau aromatique.

[0050] Des exemples de substituants sont donnés ci-dessous mais cette liste ne
-15 présente pas de caractère limitatif.

[0051] Le ou les groupes R^{T^4} , identiques ou différents, représentent préférentiellement l'un des groupes suivants :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle,
20 butyle, isobutyle, sec-butyle, *tert*-butyle ;

- un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle ;

- un groupe alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un groupe alkényloxy, de préférence, un groupe
25 allyloxy ou un groupe phénoxy ;

- un groupe cyclohexyle, phényle ou benzyle ;

- un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone ;

- un groupe de

30 formule $-R^1-OH$, $-R^1-SH$, $-R^1-COOR^2$, $-R^1-CO-R^2$, $-R^1-CHO$, $-R^1-CN$,

$-R^1-N(R^2)_2$, $-R^1-CO-N(R^2)_2$, $-R^1-SO_3Z$, $-R^1-SO_2Z$, $-R^1-Y$, $-R^1-CF_3$; formules dans lesquelles R^1 représente un lien valentiel ou un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les groupes
5 R^2 identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou phényle ; Z représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin de préférence, le sodium ou un groupe R^2 ; Y symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.

10 **[0052]** Les composés préférés de formule (I) ci-dessus définie sont ceux possédant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- X^1 et X^2 sont identiques et représentent chacun un atome de brome ou un atome de chlore, avantageusement un atome de chlore ;
- R est choisi parmi l'atome d'hydrogène, le radical R^T défini ci-dessous,
15 et un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence le radical méthyle, éthyle, propyle, *iso*-propyle, butyle, *tert*-butyle, *sec*-butyle, *iso*-butyle, pentyle, néopentyle et n-hexyle, de préférence encore le radical méthyle ou éthyle ;
- R^T représente un radical aryle éventuellement substitué, par exemple,
20 un radical phényle éventuellement substitué.

Les composés de formule (I) particulièrement préférés pour le procédé de la présente invention sont ceux pour lesquels :

- X^1 et X^2 représentent chacun un atome de chlore ;
- R représente le radical méthyle ou un radical phényle éventuellement
25 substitué ; et
- R^T représente un radical phényle éventuellement substitué.

[0053] À titre d'exemple, le composé de formule (I) peut être le diphenyldichlorosilane ou le méthylphényldichlorosilane.

[0054] La durée d'activation dépend de la nature et de la quantité du composé (I),
30 du solvant utilisé et de l'agent d'activation utilisé. Cette durée varie en général de quelques minutes à quelques jours. Elle est le plus souvent inférieure à quelques heures, avantageusement inférieure à 3 heures.

[0055] Lorsque le dihalogénosilane de formule (I) est activé, celui-ci peut être directement mis en œuvre dans l'étape suivante b) et/ou c), c'est-à-dire qu'il lui est ajouté un composé porteur d'un groupe accepteur de type $-C=C-X$ permettant la création d'une liaison $-C-C-$ et, de manière simultanée ou consécutive, dans un ordre
5 quelconque, un catalyseur de type palladocycle.

[0056] Plus précisément, le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (II) suivante :



dans laquelle :

10 R^A représente un groupe hydrocarboné (groupe accepteur) comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et possède une double liaison située en position α d'un groupe partant X ou un groupe carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique ; et

X représente un groupe partant.

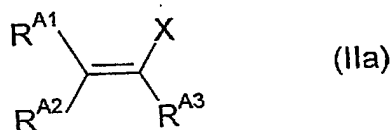
15 **[0057]** De préférence, R^A représente un groupe hydrocarboné aliphatique comprenant une double liaison en position α du groupe partant X ou un groupe hydrocarboné cyclique comprenant une insaturation portant le groupe partant X, ou encore représente un groupe carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique.

20 **[0058]** De préférence, X représente un atome d'halogène, un groupe perhaloalkyle, tel que trifluorométhyle, ou un groupe ester sulfonique de formule $-OSO_2-R'$, dans lequel R' est un groupe hydrocarboné. Dans la formule du groupe ester sulfonique, R' est un groupe hydrocarboné d'une nature quelconque. Toutefois, étant donné que X est un groupe partant, il est intéressant d'un point de
25 vue économique que R' soit d'une nature simple, et représente par conséquent avantageusement un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un groupe méthyle ou éthyle ; R' peut cependant également représenter par exemple un groupe phényle ou tolyle ou un groupe trifluorométhyle. Par exemple, lorsque le groupe partant X est un groupe triflate, ceci correspond à un
30 groupe $-OSO_2-R'$, dans lequel R' représente le groupe trifluorométhyle.

[0059] Comme groupes partants préférés, on choisit de préférence un atome d'halogène, notamment un atome de brome ou de chlore, de préférence encore un atome de chlore.

[0060] Les composés de formule (II) visés tout particulièrement selon le procédé de l'invention peuvent être classés en deux groupes :

- (1) ceux de type aliphatique portant une double liaison et que l'on peut représenter par la formule (IIa) :

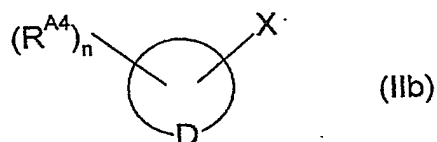


formule (IIa) dans laquelle :

R^{A1} , R^{A2} et R^{A3} , identiques ou différents, sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi l'atome d'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone qui peut être un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement de groupes aliphatiques et/ou carbocycliques et/ou hétérocycliques tels que précités ;

X symbolise le groupe partant tel que précédemment défini,

- (2) ceux de type aromatique que l'on désigne par la suite par "composé halogénoaromatique" et que l'on peut représenter par la formule (IIb) :



dans laquelle :

D symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique.

X représente un groupe partant tel que précédemment défini,

R^{A4} , identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle,

n représente le nombre de substituants sur le cycle.

[0061] L'invention s'applique aux composés insaturés répondant à la formule (IIa) dans laquelle R^{A1} représente préférentiellement un groupe aliphatique acyclique linéaire ou ramifié ayant de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, saturé.

[0062] L'invention n'exclut pas la présence d'une ou plusieurs autres insaturations sur la chaîne hydrocarbonée telle qu'une ou plusieurs autres doubles liaisons et/ou une ou plusieurs triples liaisons, lesquelles peuvent être conjuguées ou non.

5 **[0063]** La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement interrompue par un hétéroatome (par exemple, oxygène ou soufre) ou par un groupe fonctionnel dans la mesure où celui-ci ne réagit pas ; on peut citer en particulier un groupe tel que notamment -CO-.

10 **[0064]** La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement porteuse d'un ou plusieurs substituants dans la mesure où ils ne réagissent pas dans les conditions réactionnelles et l'on peut mentionner notamment, comme substituants possibles, un atome d'halogène, un groupe nitrile ou un groupe trifluorométhyle.

15 **[0065]** Le groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié peut être éventuellement porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique.

[0066] Le groupe aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel tels que oxy, carbonyle, carboxy, sulfonyl, etc.

20 **[0067]** Comme exemples de substituants cycliques, on peut envisager des substituants cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, notamment cycloaliphatiques comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzéniques, ces substituants cycliques étant eux-mêmes éventuellement porteurs d'un substituant quelconque dans la mesure où ils ne gênent pas les réactions intervenant dans le procédé de l'invention. On peut mentionner en particulier, les groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0068] Parmi les groupes aliphatiques porteurs d'un substituant cyclique, on vise plus particulièrement les groupes aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, notamment benzyle ou phényléthyle.

30 **[0069]** Dans la formule (IIa), R^{A1} doit être compris comme possédant la même définition que celle donnée précédemment pour R^{T1} et peut donc également représenter un groupe carbocyclique, saturé ou non, comportant de préférence 5 ou 6 atomes de carbone dans le cycle, de préférence cyclohexyle ; un groupe

hétérocyclique, saturé ou non, comportant notamment 5 ou 6 atomes dans le cycle dont 1 ou 2 hétéroatomes tels que les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène ; un groupe carbocyclique aromatique, monocyclique, de préférence, phényle ou polycyclique condensé ou non, de préférence, naphthyle.

5 [0070] Quant à R^{A2} et R^{A3} , possédant les définitions identiques à celles données pour R^{T2} et R^{T3} définis précédemment, ils représentent préférentiellement un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe phényle ou un groupe aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, de préférence, un groupe benzyle.

10 [0071] Dans la formule (IIa), R^{A1} , R^{A2} et R^{A3} représentent plus particulièrement un atome d'hydrogène ou bien R^{A1} représente un groupe phényle et R^{A2} et R^{A3} représentent un atome d'hydrogène.

[0072] Comme exemples de composés répondant à la formule (IIa), on peut citer notamment le chlorure ou le bromure de vinyle ou le β -bromo- ou β -chlorostyrène.

15 [0073] L'invention s'applique notamment aux composés halogénoaromatiques répondant à la formule (IIb) dans laquelle D représente le reste d'un composé cyclique possédant la même définition que celle donnée pour le reste du composé cyclique A du groupe R^{iT} défini précédemment, c'est-à-dire ayant de préférence, au moins 4 atomes dans le cycle, de préférence, 5 ou 6, éventuellement substitué, et
20 représentant au moins l'un des cycles précédemment décrits pour A, c'est-à-dire un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique ou un hétérocycle aromatique, monocyclique comportant au moins un des hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote et soufre, ou un hétérocycle aromatique polycyclique.

[0074] Plus particulièrement, le reste D éventuellement substitué représente
25 préférentiellement le reste d'un carbocycle aromatique tel que le benzène, d'un bicyclic aromatique comprenant deux carbocycles aromatiques tel que le naphthalène ; un bicyclic partiellement aromatique comprenant deux carbocycles dont l'un deux est aromatique tel que le tétrahydro-1,2,3,4-naphthalène.

30 [0075] L'invention envisage également le fait que D peut représenter le reste d'un hétérocycle. Plus particulièrement, le reste D éventuellement substitué représente l'un des cycles déjà listés précédemment pour A du groupe R^{iT} .

[0076] Dans le procédé de l'invention, on met en oeuvre préférentiellement un composé halogénoaromatique de formule (IIb) dans laquelle D représente un noyau aromatique, de préférence un noyau benzénique ou naphthalénique.

[0077] Le composé aromatique de formule (IIb) peut être porteur d'un ou
5 plusieurs substituants. Le nombre de substituants présents sur le cycle dépend de la condensation en carbone du cycle et de la présence ou non d'insaturations sur le cycle. Le nombre maximum de substituants susceptibles d'être portés par un cycle, est aisément déterminé par l'homme du métier.

[0078] Dans le présent texte, on entend par "plusieurs", généralement, moins de
10 4 substituants R^{A4} sur un noyau aromatique.

[0079] Des exemples de substituants R^{A4} sont en particuliers ceux donnés comme exemple de R^{T4} plus haut dans la description. Cette liste de substituants ne présente toutefois pas de caractère limitatif.

[0080] La présente invention s'applique tout particulièrement aux composés
15 répondant à la formule (IIb) dans laquelle le ou les groupes R^{A4} représentent :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ;

- un groupe alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
20 de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle ;

- un groupe alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un groupe alkényloxy, de préférence, un groupe allyloxy ou un groupe phénoxy ;

- un groupe de formule $-R^1-OH$, $-R^1-N-(R^2)_2$, $-R^1-SO_3Z$, formules dans
25 lesquelles R^1 représente un lien valentiel ou un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les groupes R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle
30 linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou phényle ; Z représente un atome d'hydrogène ou un atome de sodium.

[0081] Dans la formule (IIb), n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence, égal à 1 ou 2.

[0082] Comme exemples de composés répondant à la formule (IIb), on peut citer notamment le p-chlorotoluène, le p-bromoanisole, le p-bromotrifluorométhylbenzène.

5 **[0083]** La quantité du composé porteur d'un groupe partant de formule (II), de préférence de formule (IIa) ou (IIb), mise en œuvre est généralement exprimée par rapport à la quantité de dihalogénosilane porteur d'un groupe transférable (formule (I)). Ainsi, le rapport entre le nombre de moles du composé dihalogénosilane porteur d'un groupe transférable (I) et le nombre de moles du composé porteur d'un groupe
10 accepteur (II) varie le plus souvent entre 1 et 3, de préférence entre 1 et 2.

[0084] Avant d'engager la réaction de couplage proprement dite, il peut s'avérer avantageux d'ajouter au milieu réactionnel un agent de transfert de phase. La quantité d'agent de transfert de phase appropriée dépend bien entendu de la nature des divers constituants du milieu réactionnel et est généralement comprise entre
15 0,01 moles et 1 mole d'agent de transfert de phase pour une mole de composé porteur du groupe accepteur (II). Cette quantité est de préférence comprise entre 0,01 moles et 0,1 moles, avantageusement environ 0,05 moles d'agent de transfert de phase pour une mole de composé porteur du groupe accepteur (II).

[0085] L'agent de transfert de phase est de tout type connu de l'homme du métier.
20 Un agent de transfert de phase pouvant être avantageusement utilisé dans le procédé de la présente invention est représenté par les composés de formule :

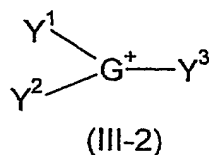
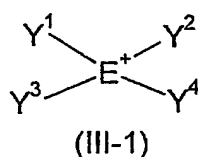


dans laquelle A^{\oplus} représente un cation, et W^{\ominus} représente un contre-ion choisi parmi ceux habituellement connus de l'homme du métier.

25 **[0086]** Comme contre-ion W^{\ominus} , on peut citer notamment les halogénures, par exemple fluorure, chlorure, bromure, iodure ; ou encore les anions hydroxy, etc.

[0087] Le cation A^{\oplus} est généralement un cation organique, notamment de type onium, en particulier choisi parmi les cations ammonium, sulfonium, phosphonium, carbénium, oxonium, picolinium, pyridinium, arsonium, triazolium et iodonium.

30 **[0088]** Parmi ceux-ci, sont particulièrement préférés les composés de formules générales (III-1) et (III-2) suivantes :



dans lesquelles :

- E est choisi parmi l'atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic ;
- G est choisi parmi l'atome de soufre, d'oxygène, de sélénium et de carbone ;
- Y¹, Y², Y³ et Y⁴, identiques ou différents, sont choisis parmi :

. un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes phényle, hydroxyle, halogène, nitro, alkoxy ou alkoxy-carbonyl, les groupements alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone ;

. un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 12 atomes de carbone ;

. un radical aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy, alkoxy-carbonyl, le radical alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou halogène ;

. deux desdits radicaux Y¹ à Y⁴ pouvant former ensemble un radical alkylène, alcénylène ou alcadiénylène, linéaire ou ramifié ayant de 3 à 6 atomes de carbone.

[0089] Les dérivés d'ammonium quaternaires sont particulièrement avantageux, notamment les tétra-alkylammonium, les trialkylbenzylammonium, les dialkyldiphénylammonium et les alkyltriphénylammonium.

[0090] À titre d'exemples de cations organiques A[⊕] répondant à la formule (III-1) ci-dessus, on peut citer les cations tétraméthylammonium, triéthylméthylammonium, tributylméthylammonium, triméthylpropylammonium, tétraéthylammonium, tétrabutylammonium, dodécyltriméthylammonium, méthyltrioctylammonium, heptyltributylammonium, tétrapropylammonium, tétrapentylammonium, tétrahexylammonium, tétraheptylammonium, tétraoctylammonium, tétradécylammonium, butyltripropylammonium, méthyltributylammonium, pentyltributylammonium, méthyl-diéthylpropylammonium, éthyl-diméthylpropylammonium, tétradodécylammonium, tétraoctadécylammonium,

hexadécyltriméthylammonium, benzyltriméthylammonium,
benzyl diméthylpropylammonium, benzyl diméthyl octylammonium,
benzyltributylammonium, benzyltriéthylammonium, phényltriméthylammonium,
benzyl diméthyl tétradécylammonium, benzyl diméthyl hexadécylammonium,
5 diméthyl diphénylammonium, méthyl triphénylammonium,
butène-2-yltriéthylammonium, N,N-diméthyl tétraméthylène ammonium,
N,N-diéthyl-tétraméthylène ammonium, tétraméthylphosphonium,
tétra butylphosphonium, éthyl triméthylphosphonium, triméthylpentylphosphonium,
octyl triméthylphosphonium, dodécyl triméthylphosphonium,
10 triméthylphénylphosphonium, diéthyl diméthylphosphonium,
dicyclohexyldiméthylphosphonium, diméthyl diphénylphosphonium,
cyclohexyl triméthylphosphonium, triéthyl méthylphosphonium,
méthyl tri(isopropyl)phosphonium, méthyl tri(n-propyl)phosphonium,
méthyl tri(n-butyl)phosphonium, méthyl tri(méthyl-2-propyl)phosphonium,
15 méthyl tricyclohexylphosphonium, méthyl triphénylphosphonium,
méthyl tribenzylphosphonium, méthyl tri(méthyl-4 phényl) phosphonium,
méthyl trixylylphosphonium, diéthyl méthylphénylphosphonium,
dibenzyl méthylphénylphosphonium, éthyl triphénylphosphonium,
tétraéthylphosphonium, éthyl tri(n-propyl)phosphonium, triéthylpentylphosphonium,
20 hexadécyltributylphosphonium, éthyl triphénylphosphonium,
n-butyl tri(n-propyl)phosphonium, butyl triphénylphosphonium,
benzyl triphénylphosphonium, (z-phényléthyl) diméthylphénylphosphonium,
tétra phénylphosphonium, triphényl(méthyl-4-phényl)phosphonium,
tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium, et tétra phénylarsonium.

25 **[0091]** Parmi les cations A^{\oplus} répondant à la formule (III-2) ci-dessus, on peut citer les cations triméthylsulfonium, triéthylsulfonium, triphénylsulfonium, triphénylcarbénium, et triéthyl oxonium.

[0092] Parmi les composés de formule A^{\oplus}, W^{\ominus} , on peut citer les composés suivants : iodure de tétra butylammonium, chlorure de tétra butylammonium, bromure
30 de tétra butylammonium, bromure de tétraméthylammonium, bromure de cétyl triméthylammonium, Bu_4NSCN , Bu_4NOCN , Bu_4NCN , Et_4NCN , KCN ,

Bu₄NOSO₂NH₂, Bu₄NONO₂, Bu₄NONO, Bu₄NSPh, Et₄NSH, MeSNa, Bu₄NSEt, NaSO₂Me, Bu₄NOAc, Bu₄NOMe, Bu₄NHSO₄, Bu₄NN₃, CF₃SCu et (Me₂N)₃SOCF).

[0093] Parmi les agents de transfert de phase particulièrement préférés pour le procédé de la présente invention, on peut citer notamment l'iodure de tétrabutylammonium, le chlorure de tétrabutylammonium, le bromure de tétrabutylammonium, le bromure de tétraméthylammonium et le bromure de cétyltriméthylammonium.

[0094] Il reste bien entendu que la présence d'un agent de transfert de phase n'est pas indispensable pour le procédé de l'invention.

[0095] Ainsi, la réaction de couplage, éventuellement en présence d'un agent de transfert de phase tel qu'il vient d'être défini, est réalisée à une température généralement comprise entre la température ambiante et 150°C, de préférence entre 50°C et 110°C, pendant une durée comprise habituellement entre quelques minutes et 4 heures, le plus souvent voisine de 15 minutes à 1 heure et 30 minutes.

[0096] Selon la nature du composé de formule (II), la réaction de couplage peut même être quasi instantanée, voire instantanée, ou bien encore durer plus de 1 heure et 30 minutes, voire plus de 4 heures.

[0097] Le solvant de la réaction de couplage proprement dite (étape b) est, de manière générale, identique à celui utilisé dans l'étape d'activation du composé halogénosilylé (étape a). Ceci est généralement le cas lorsque le produit de réaction de l'étape a) n'est pas isolé et est directement engagé dans l'étape b).

[0098] Il peut toutefois s'avérer utile d'ajouter du solvant avant d'engager dans l'étape b) le produit de réaction de l'étape a), que ce dernier ait été isolé ou non. Le solvant de l'étape b) sera avantageusement choisi parmi les solvants possibles définis pour l'étape a) et tels qu'ils ont été décrits précédemment.

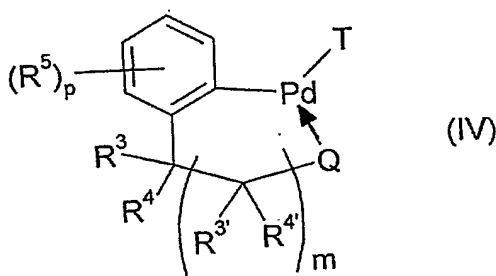
[0099] De façon générale, la quantité de solvant utilisée dans l'étape de couplage est telle que la concentration du composé à groupe accepteur de formule (II) est comprise entre 0,01 M et 2 M, de préférence entre 0,1 M et 1 M.

[0100] L'étape de couplage b) se caractérise en outre par l'addition (étape c) d'un catalyseur de type palladocycle, avant, pendant ou bien encore après l'addition du composé porteur d'un groupe accepteur de formule (II) tel que défini précédemment.

[0101] Par "catalyseur de type palladocycle" (dénommé simplement "palladocycle" dans la suite du présent exposé), on entend un composé cyclique comprenant dans le cycle une liaison carbone-palladium. Cette liaison carbone-palladium est généralement issue d'une réaction de carbopalladation, notamment substitution, par un atome de palladium, d'un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone d'hybridation sp^2 , par exemple un atome de carbone aromatique, ou par un atome de carbone d'hybridation sp^3 .

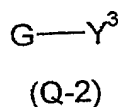
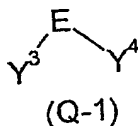
[0102] De tels palladocycles sont bien connus dans l'art antérieur, et ont été décrits par exemple par K. Hiraki et coll. (*Inorg. Synth.*, **1989**, 26, 208-210), M. Pfeffer (*Inorg. Synth.*, **1989**, 26, 211-214), C. Nájera et coll. (*J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 5588-5594), R. B. Bedford et al. (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41(21), 4120-4122) et J. Dupont et coll. (*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1917-1927).

[0103] À titre d'exemple, les palladocycles pouvant être notamment utilisés dans le procédé de la présente invention répondent à la formule (IV) suivante :



dans laquelle :

* Q représente un groupe de formule (Q-1) ou un groupe de formule (Q-2) :



groupes dans lesquels :

- E est choisi parmi l'atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic ;
- G est choisi parmi l'atome de soufre, d'oxygène, de sélénium et de carbone ; et
- Y^3 et Y^4 , identiques ou différents, sont choisis parmi :
 - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone et éventuellement substitué par un ou plusieurs

groupements ou atomes phényle, hydroxyle, halogène, nitro, alkoxy ou alkoxy-carbonyle, les groupements alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone ;

. un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 12 atomes de carbone ;

. un radical aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy, alkoxy-carbonyle, le radical alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou halogène ;

. Y^3 et Y^4 pouvant former ensemble un radical alkylène, alcénylène ou alcadiénylène, linéaire ou ramifié ayant de 3 à 6 atomes de carbone ;

. Y^3 ou Y^4 pouvant former avec R^4 ou $R^{4'}$, et avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;

. l'un de Y^3 ou Y^4 pouvant en outre représenter l'hydrogène, l'autre étant tel que défini précédemment ;

- Y^3 pouvant en outre former une liaison avec R^3 (ou $R^{3'}$) lorsque E représente l'atome d'azote, et dans ce cas Y^4 peut représenter également le groupe hydroxy ;

* T représente un contre-ion habituellement compris comme tel par l'homme du métier et est généralement choisi parmi les anions des groupes suivants : -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OCN, -SCN, -CF₃, -OCF₃, -SCF₃, -ONO, -ONO₂, -OSO₂N(R⁶)(R⁷), -SO₂R⁸, -OSO₂R⁸, -O(O)CR⁸, -SR⁸, -N₃ et -OR⁸ ;

* R^3 , R^4 , $R^{3'}$ et $R^{4'}$, identiques ou différents, sont choisis parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence R^3 , R^4 , $R^{3'}$ et $R^{4'}$, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle, de préférence encore l'atome d'hydrogène ; R^3 , R^4 , $R^{3'}$ ou $R^{4'}$ pouvant en outre former avec Y^3 et/ou Y^4 et/ou R^5 , ensemble avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;

* R^5 , identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle
préférentiellement l'un des groupes choisi parmi un groupe alkyle, linéaire ou ramifié,
ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel
que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, *tert*-butyle ; un
groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle ; un groupe alkoxy
ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de
1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy,
butoxy, un groupe alkényloxy, de préférence, un groupe allyloxy ou un groupe
phénoxy ; un groupe cyclohexyle, phényle ou benzyle ; un groupe acyle ayant de 2 à
6 atomes de carbone ; un groupe de formule $-R^1-OH$, $-R^1-SH$, $-R^1-COOR^2$,
 $-R^1-CO-R^2$, $-R^1-CHO$, $-R^1-CN$, $-R^1-N(R^2)_2$, $-R^1-CO-N(R^2)_2$, $-R^1-SO_3Z$, $-R^1-SO_2Z$,
 $-R^1-Y$, $-R^1-CF_3$; formules dans lesquelles R^1 représente un lien valentiel ou un
groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6
atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène,
isopropylène, isopropylidène ; les groupes R^2 identiques ou différents représentent
un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes
de carbone ou phényle ; Z représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin de
préférence, le sodium ou un groupe R^2 ; Y symbolise un atome d'halogène, de
préférence un atome de chlore, de brome d'iode ou de fluor ; R^5 peut en outre former
avec R^3 , R^4 , R^3 ou R^4 , Y^3 , Y^4 ou un autre substituant R^5 , ensemble avec les atomes
auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé
comprenant 5 ou 6 chaînons ;

* R^6 et R^7 , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un
groupe alkyle en C_1-C_{16} , linéaire ou ramifié ;

* R^8 représente un groupe alkyle en C_1-C_{16} , linéaire ou ramifié ;

* p représente le nombre de substituants sur le cycle, c'est-à-dire 0, 1, 2, 3
ou 4 ; et

* m représente 0 ou 1.

[0104] Le palladocycle de formule (IV) peut également se présenter sous forme
dimère.

[0105] Parmi les palladocycles de formule (IV) définis ci-dessus, on préfère ceux possédant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

* Q représente un groupe de formule (Q-1) :



dans lequel :

- E représente l'atome d'azote ;

- Y^3 et Y^4 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence encore le radical méthyle ; l'un de Y^3 ou Y^4 pouvant en outre représenter l'hydrogène, l'autre étant tel que défini précédemment ;

- Y^3 pouvant en outre former une liaison avec R^3 (ou R^3) lorsque E représente l'atome d'azote, et dans ce cas Y^4 peut représenter également le groupe hydroxy ;

* T représente un halogène, de préférence -F, -Cl, -Br, ou -I, de préférence encore -Cl, ou bien le groupe triflate, ou le groupe acétate ;

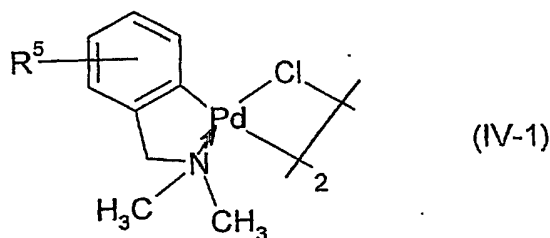
* R^3 , R^4 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle, de préférence encore l'atome d'hydrogène ;

* R^5 , identiques ou différents, représentent l'un des groupes choisis parmi un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ; un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor ;

* p représente 0, 1 ou 2 ; et

* m représente 0.

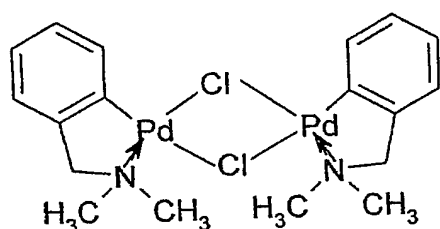
[0106] Un exemple tout à fait préféré de palladocycle de formule (IV) est un palladocycle, sous forme dimère, de formule (IV-1) suivante :



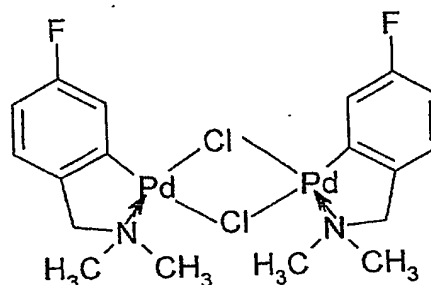
dans laquelle R^5 est tel que défini précédemment.

[0107] Parmi les composés de formule (IV-1) ci-dessus, on préfère en outre ceux pour lesquels R^5 représente l'hydrogène ou un atome d'halogène, fluor ou chlore par exemple.

5 **[0108]** Des palladocycles, sous forme dimère, particulièrement préférés sont les palladocycles P1 et P2 suivants :



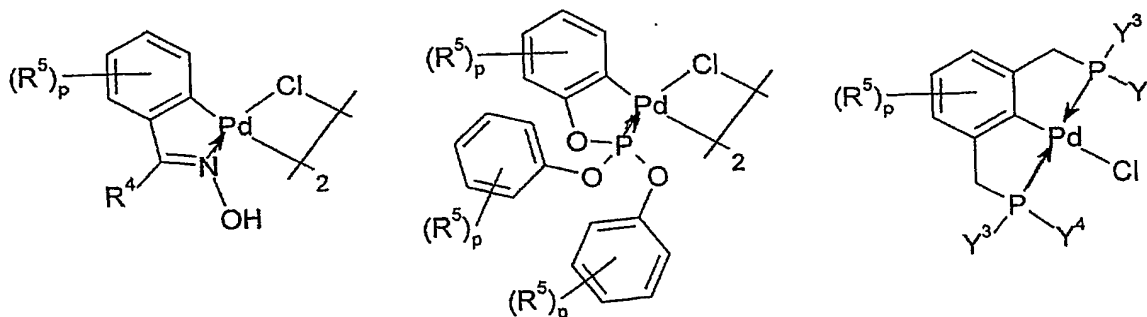
(P1)



(P2)

[0109] Bien entendu, tout autre palladocycle, tels que ceux présentés dans les divulgations de l'art antérieur, par exemple les articles cités précédemment, peuvent
10 convenir pour le procédé de la présente invention.

[0110] À titre d'illustration uniquement, quelques exemples de tels palladocycles de l'art antérieur et utilisables dans le procédé de la présente invention, même s'ils ne répondent pas à la formule (IV) précédemment définie, sont les suivants :



15 où R^4 , R^5 , Y^3 , Y^4 et p peuvent par exemple prendre les valeurs définies pour la formule (IV) ci-dessus.

[0111] Le procédé de la présente invention, faisant intervenir des catalyseurs de type palladocycle avec des dérivés silylés, montre que le produit de réaction est
20 quasiment exempt de produit d'homocouplage, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à l'ajout de phosphines. En outre, les rendements observés sont

sensiblement meilleurs que ceux obtenus avec les procédés de couplage décrits jusqu'à présent dans l'art antérieur, et les temps de réaction généralement plus courts que ceux connus dans l'art antérieur.

[0112] Une autre caractéristique très avantageuse du procédé de l'invention réside dans la très faible quantité de catalyseur nécessaire pour donner de très bons résultats, tant sur le plan qualitatif que sur le plan quantitatif. En effet, les quantités de catalyseur mises en œuvre dans le procédé de la présente invention sont généralement comprises entre 0,0005% et 2%, de préférence entre 0,01% et 1% en moles par rapport au composé porteur du groupe accepteur de formule (II). En particulier, le procédé de l'invention s'est montré tout à fait adapté et performant avec des quantités de catalyseurs inférieures à 0,1% molaire (1000 ppm) par rapport au composé porteur du groupe accepteur de formule (II).

[0113] Dans l'exposé du procédé selon l'invention tel qu'il vient d'être décrit, les composés de formules (I), (II), (III) et (IV) sont soit disponibles directement dans le commerce, soit aisément préparés selon des modes opératoires classiques connus de l'homme du métier, modes opératoires disponibles par exemple dans la littérature scientifique, dans les brevets et demandes de brevets, les résumés des Chemical Abstracts et via l'Internet.

[0114] À l'issue de la réaction de couplage, le produit de réaction est séparé du milieu réactionnel, isolé et purifié, selon des techniques connues de l'homme du métier ou selon des modes opératoires connus et facilement accessibles à partir notamment des sources cités ci-dessus.

[0115] Le produit de réaction du procédé selon l'invention est un composé pouvant être représenté schématiquement par la formule (V) suivante, lorsqu'il est obtenu par couplage d'un composé (I) et d'un composé (II) tels que définis précédemment :



composé dans lequel R^T et R^A sont tels que définis précédemment.

[0116] Les composés (V) trouvent des applications tout à fait intéressantes dans de très nombreux domaines, comme par exemple ceux de l'agrochimie, de la pharmacie, de l'électronique et des produits de performance entrant par exemple dans l'élaboration de cristaux liquides, etc.

[0117] Les exemples suivants ont pour but d'illustrer le procédé de la présente invention, sans toutefois y apporter une quelconque limitation.

EXEMPLES

5

Synthèse du catalyseur P1

10 [0118] Dans un réacteur, sont chargés du chlorure de palladium (PdCl_2 , 1,26 g), du chlorure de lithium (LiCl , 0,6 g) et 30 mL d'eau. Le mélange agité est porté à ébullition pendant 1 heure 30. L'eau est évaporée sous pression réduite et le solide obtenu est repris dans 10 mL de méthanol. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le solide brun est dissous dans 35 g de méthanol, puis de la N,N-diméthylbenzylamine (1,06 g) est ajoutée.

15 [0119] Le mélange est agité 5 minutes, puis de la triéthylamine (0,7 g) est additionnée, goutte à goutte, en 1 heure. À la fin de l'addition, l'agitation est maintenue pendant 8 heures. Le précipité jaune obtenu est filtré, lavé trois fois au méthanol et deux fois avec l'éther. Le solide jaune est séché sous pression réduite. On obtient 1,78 g de palladocycle P1 (Rendement : 91,2 %).

20 [0120] Selon un mode opératoire similaire, on réalise également la synthèse du palladocycle P2 défini précédemment dans la description.

Exemples de couplages à partir de diphényldichlorosilane Ph_2SiCl_2

25

[0121] Dans un réacteur sont introduits 20 mL de dioxanne et 80 mmoles d'hydroxyde de sodium réduit en poudre, puis 20 mmoles de diphényldichlorosilane (Ph_2SiCl_2). Le mélange agité est chauffé 30 minutes à 100°C. Puis sont chargés à 70°C du bromure de tétrabutylammonium (0,5 mmoles), du

30

(4-trifluorométhyl)bromobenzène (10 mmoles) et le palladocycle P2 (0,005 mmoles).

[0122] Le mélange est agité 30 minutes à 100°C puis refroidi à 40°C et hydrolysé avec 20 mL d'eau. La masse réactionnelle est extraite avec 2 x 20 mL de toluène.

Après évaporation des solvants des phases organiques réunies, 9,5 mmoles du produit attendu, (4'-trifluorométhyl)phénylbenzène, sont obtenues (Rendement 95%).

5 **Exemples de couplages à partir de méthylphényldichlorosilane (PhMeSiCl₂)**

[0123] Dans un réacteur sont introduits 20 mL d'anisole et 80 mmoles d'hydroxyde de sodium réduit en poudre. Sur le mélange agité et chauffé à 85°C, sont coulés ensuite, en 30 minutes, 20 mmoles de méthylphényldichlorosilane. Après
10 1 heure de maintien sous agitation à 85°C sont introduit du bromure de tétrabutylammonium (0,5 mmoles), le bromure d'aryle (10 mmoles) et le catalyseur P1 (0,005 mmoles).

[0124] Le mélange est agité pendant 1 heure 30 minutes à 110°C, puis refroidi à 40°C avant hydrolyse avec 20 mL d'eau. La phase organique est séparée du milieu
15 réactionnel et dosée par CPG (chromatographie en phase gazeuse) avec étalonnage interne. Les rendements (RR) obtenus en biphényles (V) correspondants au bromure d'aryle de départ (II) sont reportés dans le tableau suivant :

$\begin{array}{c} R^T \\ \\ R-Si-X^1 \\ \\ X^2 \end{array}$ (I)	R^A-X (II)	R^T-R^A (V)	RR (% en poids)
			99
			99
			96,8

REVENDEICATIONS

5 1. Procédé de création de liaison carbone-carbone par couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur, comprenant les étapes de :

a) activation d'un dihalogénosilane porteur d'un groupe transférable par un agent d'activation ;

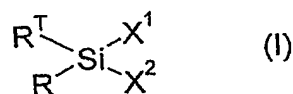
10 b) addition d'un dérivé porteur d'un groupe accepteur ; et, simultanément ou consécutivement, dans un ordre quelconque,

c) addition d'un composé de type palladocycle agissant comme catalyseur de la réaction de couplage entre le groupe transférable et le groupe accepteur par création de ladite liaison carbone-carbone.

15 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent d'activation est un composé nucléophile anionique choisi parmi les hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, les alcoolates, les carbonates, les amidures, ainsi que leurs dérivés.

20 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'agent d'activation est choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de baryum, l'oxyde de baryum, et le sel de potassium de l'hexaméthylidisilazane.

25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le dihalogénosilane porteur d'un groupe transférable répond à la formule (I) :



dans laquelle :

30 • X^1 et X^2 , identiques ou différents représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène choisi parmi fluor, chlore, brome et iode, de préférence parmi chlore et brome, de préférence encore X^1 et X^2 sont identiques et représentent chacun un atome de brome ou un atome de chlore, avantageusement un atome de chlore ;

• R est choisi parmi l'atome d'hydrogène, le radical R^T défini ci-dessous, et un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple choisi parmi méthyle, éthyle, propyle, *iso*-propyle, butyle, *tert*-butyle, *sec*-butyle, *iso*-butyle, pentyle, néopentyle et n-hexyle, de préférence parmi méthyle et éthyle, avantageusement R représente l'atome d'hydrogène, le radical phényle ou le radical méthyle ;

• R^T représente le groupe transférable et est choisi parmi un radical aryle, vinyle et allyle, chacun d'eux pouvant être éventuellement substitué, R^T représentant de préférence un radical aryle éventuellement substitué, par exemple un radical phényle éventuellement substitué.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le dihalogénosilane porteur d'un groupe transférable de formule (I) possède les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

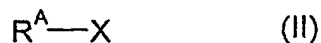
• X^1 et X^2 sont identiques et représentent chacun un atome de brome ou un atome de chlore, avantageusement un atome de chlore ;

• R est choisi parmi l'atome d'hydrogène, le radical R^T défini ci-dessous, et un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence le radical méthyle, éthyle, propyle, *iso*-propyle, butyle, *tert*-butyle, *sec*-butyle, *iso*-butyle, pentyle, néopentyle et n-hexyle, de préférence encore le radical méthyle ou éthyle ;

• R^T représente un radical aryle éventuellement substitué, par exemple un radical phényle éventuellement substitué.

6. Procédé selon la revendication 4 ou la revendication 5, dans lequel le dihalogénosilane de formule (I) est le diphenyldichlorosilane ou le méthylphényldichlorosilane.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (II) :

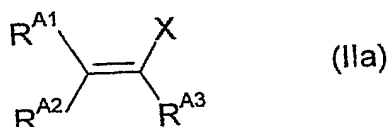


dans laquelle :

R^A représente un groupe hydrocarboné (groupe accepteur) comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et possède une double liaison située en position α d'un groupe partant X ou un groupe carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique ;

5 X représente un groupe partant, de préférence, un atome d'halogène ou un groupe ester sulfonique de formule $-\text{OSO}_2\text{-R}'$, dans lequel R' est un groupe hydrocarboné.

10 8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (IIa) :



dans laquelle :

15 R^{A1} , R^{A2} et R^{A3} , identiques ou différents, sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi l'atome d'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone qui peut être un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement de groupes aliphatiques et/ou carbocycliques et/ou hétérocycliques ;

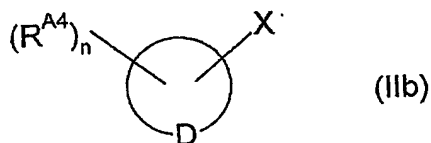
X symbolise le groupe partant tel que défini dans la revendication 7.

20

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur est choisi parmi le chlorure de vinyle, le bromure de vinyle, le β -bromostyrène et le β -chlorostyrène.

25

10. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (IIb) :



dans laquelle :

D symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique .

X représente un groupe partant tel que défini dans la revendication 5 ;

R^{A4} , identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle ;

5 n représente le nombre de substituants sur le cycle.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (IIb) où D est le reste d'un composé cyclique, ayant de préférence, au moins 4 atomes dans le cycle, de préférence, 5 ou 6,
10 éventuellement substitué, et représentant au moins l'un des cycles suivants :

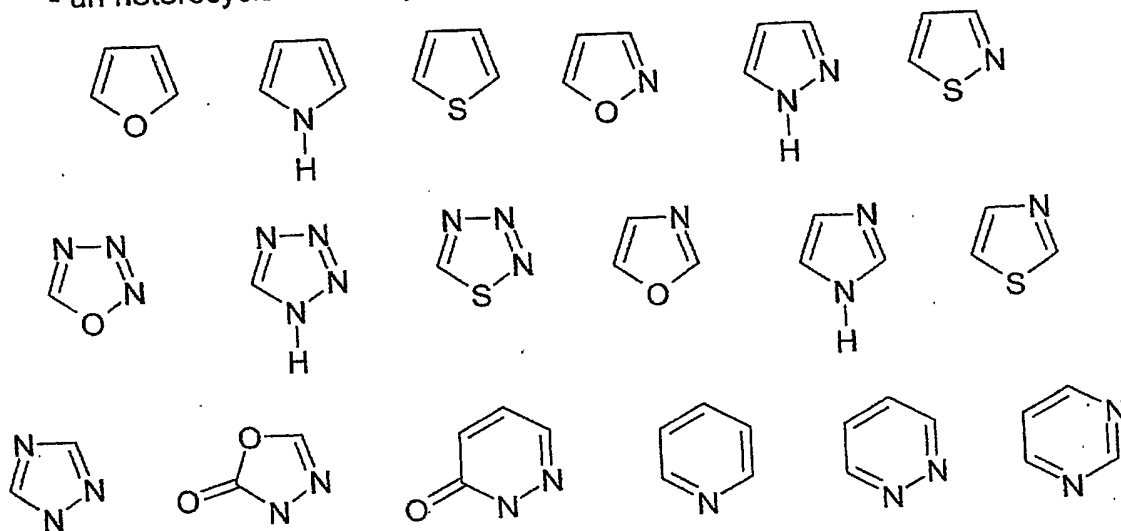
* un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique c'est-à-dire un composé constitué par au moins 2 carbocycles aromatiques et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés ou un composé constitué par au moins 2 carbocycles dont l'un seul d'entre eux est aromatique et formant entre eux des
15 systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

* un hétérocycle aromatique, monocyclique comportant au moins un des hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote et soufre, ou un hétérocycle aromatique polycyclique, c'est-à-dire un composé constitué par au moins 2 hétérocycles contenant au moins un hétéroatome dans chaque cycle dont au moins l'un des deux
20 cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés, ou un composé constitué par au moins un carbocycle et au moins un hétérocycle dont au moins l'un des cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

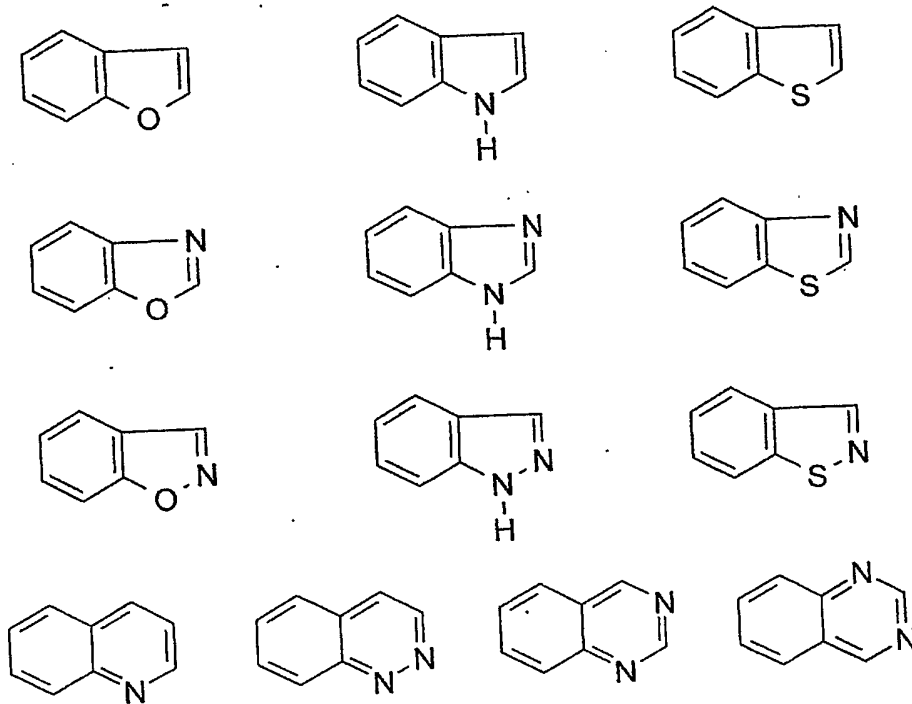
25 12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (IIb) où D représente le reste d'un carbocycle aromatique éventuellement substitué tel que le benzène, d'un bicycle aromatique comprenant deux carbocycles aromatiques tel que le naphthalène ; un bicycle partiellement aromatique comprenant deux carbocycles dont l'un deux est
30 aromatique tel que le tétrahydro-1,2,3,4-naphthalène.

13. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (IIb) où D représente le reste d'un hétérocycle choisi parmi :

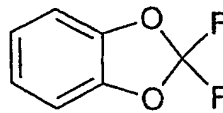
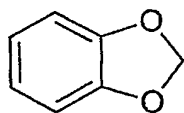
- un hétérocycle aromatique :



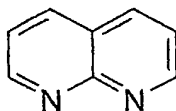
- un bicycle aromatique comprenant un carbocycle aromatique et un hétérocycle aromatique :



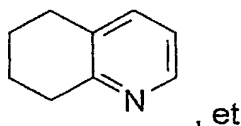
15 - un bicycle partiellement aromatique comprenant un carbocycle aromatique et un hétérocycle :



- un bicyclic aromatique comprenant deux hétérocycles aromatiques :

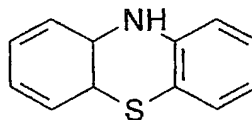
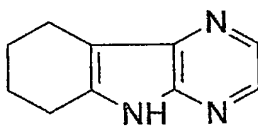


- un bicyclic partiellement aromatique comprenant un carbocycle et un
5 hétérocycle aromatique :



, et

- un tricycle comprenant au moins un carbocycle ou un hétérocycle
aromatique :

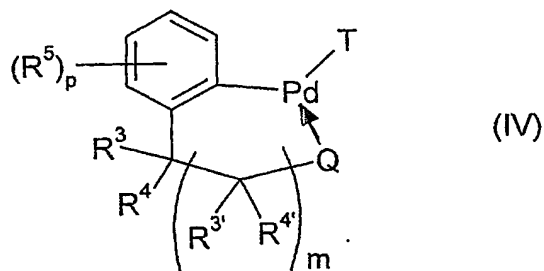


10

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur est choisi parmi le p-chlorotoluène, le p-bromoanisole et le p-bromotrifluorométhylbenzène.

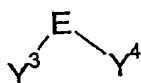
15

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé palladocycle répond à la formule (IV) suivante :

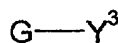


dans laquelle :

* Q représente un groupe de formule (Q-1) ou un groupe de formule (Q-2) :



(Q-1)



(Q-2)

groupes dans lesquels :

- E est choisi parmi l'atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic ;
- G est choisi parmi l'atome de soufre, d'oxygène, de sélénium et de

5 carbone ; et

- Y^3 et Y^4 , identiques ou différents, sont choisis parmi :

. un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes phényle, hydroxyle, halogène, nitro, alkoxy ou alkoxy-carbonyl, les groupements alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone ;

. un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 12 atomes de carbone ;

. un radical aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy, alkoxy-carbonyl, le radical alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou halogène ;

. Y^3 et Y^4 pouvant former ensemble un radical alkylène, alcénylène ou alcadiénylène, linéaire ou ramifié ayant de 3 à 6 atomes de carbone ;

. Y^3 ou Y^4 pouvant former avec R^4 ou $\text{R}^{4'}$, et avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;

. l'un de Y^3 ou Y^4 pouvant en outre représenter l'hydrogène, l'autre étant tel que défini précédemment ;

- Y^3 pouvant en outre former une liaison avec R^3 (ou $\text{R}^{3'}$) lorsque E représente l'atome d'azote, et dans ce cas Y^4 peut représenter également le groupe hydroxy ;

* T représente un contre-ion habituellement compris comme tel par l'homme du métier et est généralement choisi parmi les anions des groupes suivants : -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OCN, -SCN, -CF₃, -OCF₃, -SCF₃, -ONO, -ONO₂, -OSO₂N(R⁶)(R⁷), -SO₂R⁸, -OSO₂R⁸, -O(O)CR⁸, -SR⁸, -N₃ et -OR⁸ ;

5 * R³, R⁴, R^{3'} et R^{4'}, identiques ou différents, sont choisis parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence R³, R⁴, R^{3'} et R^{4'}, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle, de préférence encore l'atome d'hydrogène ; R³, R⁴, R^{3'} ou R^{4'} pouvant en outre former avec Y³ et/ou Y⁴ et/ou R⁵,
10 ensemble avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;

* R⁵, identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle préférentiellement l'un des groupes choisi parmi un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel
15 que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle ; un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle ; un groupe alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy,
20 butoxy, un groupe alkényloxy, de préférence, un groupe allyloxy ou un groupe phénoxy ; un groupe cyclohexyle, phényle ou benzyle ; un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone ; un groupe de formule -R¹-OH, -R¹-SH, -R¹-COOR², -R¹-CO-R², -R¹-CHO, -R¹-CN, -R¹-N(R²)₂, -R¹-CO-N(R²)₂, -R¹-SO₃Z, -R¹-SO₂Z, -R¹-Y, -R¹-CF₃ ; formules dans lesquelles R¹ représente un lien valentiel ou un
25 groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les groupes R² identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou phényle ; Z représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin de
30 préférence, le sodium ou un groupe R² ; Y symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome d'iode ou de fluor ; R⁵ peut en outre former avec R³, R⁴, R^{3'} ou R^{4'}, Y³, Y⁴ ou un autre substituant R⁵, ensemble avec les atomes

auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;

* R^6 et R^7 , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{16} , linéaire ou ramifié ;

* R^8 représente un groupe alkyle en C_1-C_{16} , linéaire ou ramifié ;

* p représente le nombre de substituants sur le cycle, c'est-à-dire 0, 1, 2, 3 ou 4 ; et

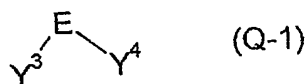
* m représente 0 ou 1,

le palladocycle de formule (IV) pouvant également se présenter sous forme

dimère.

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le palladocycle de formule (IV) possède une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

* Q représente un groupe de formule (Q-1) :



dans lequel :

- E représente l'atome d'azote ;

- Y^3 et Y^4 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence encore le radical méthyle ; l'un de Y^3 ou Y^4 pouvant en outre représenter l'hydrogène, l'autre étant tel que défini précédemment ;

- Y^3 pouvant en outre former une liaison avec R^3 (ou R^3') lorsque E représente l'atome d'azote, et dans ce cas Y^4 peut représenter également le groupe hydroxy ;

* T représente un halogène, de préférence -F, -Cl, -Br, ou -I, de préférence -Cl ;

* R^3 , R^4 , R^3' et R^4' , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle, de préférence encore l'atome d'hydrogène ;

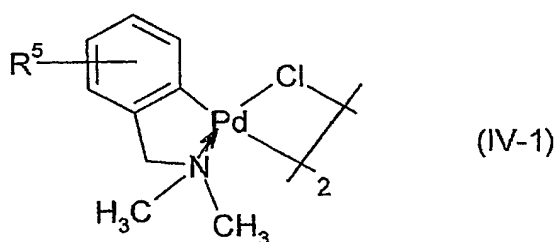
* R^5 , identiques ou différents, représentent l'un des groupes choisis parmi un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence

de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, *tert*-butyle ; un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor ;

* p représente 0, 1 ou 2 ; et

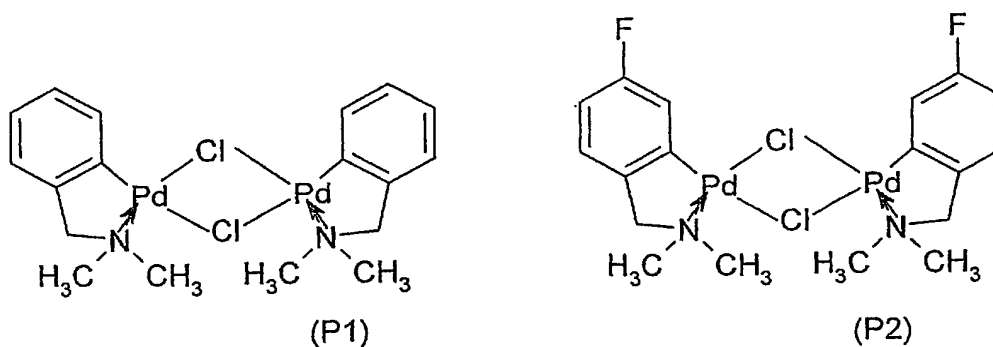
5 * m représente 0.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le palladocycle répond à la formule (IV-1) suivante :



10 dans laquelle R^5 est tel que défini à la revendication 15, de préférence un atome d'hydrogène ou d'halogène.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le palladocycle est choisi parmi le palladocycle P1 ou la palladocycle P2 :



15

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de catalyseur mise en œuvre est généralement comprise entre 0,0005% et 2%, de préférence entre 0,01% et 1%, en particulier inférieure à 0,1% molaire (1000 ppm) par rapport au composé porteur du groupe accepteur.

20

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant de l'étape a) est le dioxane ou l'anisole.

21. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre, entre l'étape b) et l'étape c), l'addition d'un agent de transfert phase.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel l'agent de transfert de phase est choisi parmi l'iodure de tétrabutylammonium, le chlorure de tétrabutylammonium, le bromure de tétrabutylammonium, le bromure de tétraméthylammonium et le bromure de cetyltriméthylammonium.

reçue le 24/10/03



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

➤ **N° Indigo 0 825 83 85 87**
0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° **1. / 1.**

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 @ W / 2101C

Vos références pour ce dossier (facultatif)

REF 03P0349

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

03 10259

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Procédé de création d'une liaison carbone-carbone par couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur.

LE(S) DEMANDEUR(S) :

RHODIA CHIMIE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1	Nom	VASTRA		
	Prénoms	Johann		
Adresse	Rue	11, chemin Stes Martines		
	Code postal et ville	69700 MONTAGNY	FRANCE	
Société d'appartenance (facultatif)				
2	Nom			
	Prénoms			
Adresse	Rue			
	Code postal et ville			
Société d'appartenance (facultatif)				
3	Nom			
	Prénoms			
Adresse	Rue			
	Code postal et ville			
Société d'appartenance (facultatif)				

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)
DU (DES) DEMANDEUR(S)
OU DU MANDATAIRE
(Nom et qualité du signataire)

Paris, le 24 octobre 2003

B. DOMENEGO
n° 00-0500

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.